



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B05D 3/06, G03F 7/031		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/11123 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1994 (26.05.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/01082 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. November 1993 (15.11.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 38 841.4 17. November 1992 (17.11.92) DE P 43 36 748.8 28. Oktober 1993 (28.10.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LACK-FABRIK HCH. JORDAN GMBH [DE/DE]; Im Kreuz 6, D-97076 Würzburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KNORSCH, Karl [DE/DE]; Schießmauerstrasse 45, D-97950 Großrinderfeld (DE). SCHMIDT, Gernot [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 8, D-97218 Gerbrunn (DE).		(74) Anwälte: EGERER, Karl, A. usw. ; Kreuzbühl 1, D-82491 Grainau (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: ELECTRON FLASH DRYING AND CURING PROCESS AND DEVICES, AND RADIATION-CURABLE PRODUCTS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BLITZTROCKNUNG UND BLITZHÄRTUNG UND DAFÜR GEEIGNETE EINRICHTUNGEN UND STRAHLUNGSHÄRTBARE PRODUKTE			
(57) Abstract			
<p>A process is disclosed for drying and curing radiation-curable lacquers, paints, glues and plastic layers which contain a plurality of photoinitiators which together cover a spectral range extending from the UV-B range to the visible range adjacent to the UV-A. The radiation source is a high energy electron flash generator whose radiation is adapted to the sensitivity range of the photoinitiators and whose emission in the UV-C range is negligible. Advantageously, the radiation-curable mixtures contain at least three photoinitiators and cover an absorption range up to about 500 nm. According to the choice of photoinitiators and their concentration, curing may occur during successive flash discharges from the surface downwards or in the reverse direction. Preferably, the electron flash generator achieves an illuminance of 10 to 80 megalux per flash discharge. This process is suitable for a wide range of applications, for example for liquid flat coats and thick coatings, for pigmented mixtures, for protective layers on optical surfaces and scratch resistant anti-fogging layers which may be cured practically without thermally stressing the coated material.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein Verfahren beansprucht zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Lacken, Farben, Klebstoffen und Kunststoffschichten, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten, die, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken, wobei die Strahlungsquelle eine Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Strahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren angepaßt ist und deren Emission im UV-C Bereich vernachlässigbar gering ist. Vorteilhafterweise enthalten die strahlungshärtbaren Abmischungen mindestens drei Photoinitiatoren und überdecken einen Absorptionsbereich, der bis etwa 500 nm reicht. Je nach Wahl der Photoinitiatoren und deren Konzentration kann die Härtung bei aufeinanderfolgenden Blitzentladungen von der Oberfläche nach unten bzw. in umgekehrter Richtung erfolgen. Vorteilhafterweise bewirkt die Elektronenblitz-Einrichtung eine Beleuchtungsstärke von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung. Das Verfahren eignet sich für einen weiten Anwendungsbereich, beispielsweise für Flüssigspachtel und Dickschichten, pigmentierte Abmischungen, Schutzschichten auf optischen Oberflächen sowie kratzfesten Anti-Beschlagschichten, deren Härtung praktisch ohne thermische Belastung des beschichteten Materials erfolgt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowanien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Blitztrocknung und Blitzhärtung und dafür geeignete Einrichtungen und strahlungshärtbare Produkte

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trocknen und Härten von Lacken, Klebstoffen und anderen strahlungshärtbaren Produkten sowie die zu dessen Ausführung geeigneten strahlungshärtbaren Produkte und Strahlungsquellen.
- 10 Strahlungshärtbare Lacke, Druckfarben und Klebstoffe sind seit geraumer Zeit bekannt. Neben der IR-Härtung hat insbesondere die Härtung mit UV-Strahlung praktische Bedeutung erlangt. Neben der relativ kurzen Härte- bzw. Trocknungszeit ist besonders vorteilhaft, daß für die UV-Härtung sogenannte Lösungsmittel-arme bzw. Lösungsmittel-freie Lacke
- 15 und andere UV-härtbare Produkte Verwendung finden.
- Als Strahlungsquellen für die UV-Trocknung bzw. -Härtung haben sich wassergekühlte UV-Lampen wie Quecksilberdampf-Hochdrucklampen eingeführt. Ein wesentlicher Nachteil ist die relativ hohe Wärmestrahlung. Diese führt zur unerwünschten Filmbildung an der Oberfläche der zu härtenden
- 20 Schicht und oftmals zu einer nachteiligen Wärmebelastung des mit der Schicht versehenen Gegenstandes. Anstelle üblicher UV-Lampen mit im Inneren angebrachten Elektroden wurden auch bereits UV-Strahler vorgeschlagen, bei denen die
- 25 Energie für die Bildung und Aufrechterhaltung des Plasmas mittels Mikrowellen-Strahlung in die Innenelektroden-freie Entladungsröhre eingespeist wird.
- Obgleich die Trocknungs- bzw. Härtezeiten bei diesen Verfahren gegenüber jenen bei Wärmehärtung wesentlich verringert sind und größenordnungsmäßig Minuten betragen, besteht
- 30 in der Praxis oftmals der Wunsch nach wesentlich schnellerer Trocknung bzw. Härtung.
- Es wurde auch bereits vorgeschlagen, die Härtezeiten dadurch zu verkürzen, daß zur Härtung sehr kurzwellige UV-
- 35 Strahlung von unter 200 nm Wellenlänge, vorzugsweise in Form von kurzzeitigen Energieimpulsen, verwendet wird.

- 2 -

Als geeignete Strahlungsquellen wurden insbesondere VUV-Ex-
cimerstrahler, beispielsweise zur Trocknung von bedruckten
Bogen in einer Offset-Druckmaschine, vorgeschlagen. Derar-
tige Strahlungsquellen sind nicht nur sehr aufwendig, son-
5 dern wenig geeignet zum Einsatz unter normalen Fabrika-
tionsbedingungen.

Ein weiterer Nachteil der bislang bekannten Verfahren zur
Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung besteht darin,
daß der apparative Aufwand beträchtlich ist und sich grund-
10 sätzlich nicht zum transportablen Einsatz eignet. Um eine
gleichmäßige Trocknung und Härtung mit UV-Röhren bzw. -Lam-
pen zu erzielen, ist es erforderlich, dafür zu sorgen, daß
die mit der strahlungshärtbaren Abmischung beschichteten
Flächen in annähernd gleichem Abstand von der bzw. den
15 Strahlern angeordnet sind.

Um den die Strahlungshärtung behindernden Einfluß von Sau-
erstoff auszuschließen, bedarf es nach dem bisherigen Stand
der Technik besonderer Maßnahmen wie Strahlungseinwirkung
unter Luftausschluß oder Zusätze zu den zu härtenden Abmi-
20 schungen, die einen Schutzfilm auf der Oberfläche bilden,
der später entfernt werden muß.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren zur Strah-
lungshärtung ist, daß diese dazu neigen, ein Vergilben der
Lackschicht bzw. der Kunststoffunterlagen zu bewirken.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die obenangeführ-
ten Nachteile zu vermeiden und mit möglichst geringem Auf-
wand die Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung hierfür
geeigneter, strahlungshärtbarer Produkte in verlässlicher
und wirtschaftlicher Weise zu erzielen.

30 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des
Verfahrensanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen
des Verfahrens sowie dafür geeignete strahlungshärtbare Ab-
mischungen und Einrichtungen ergeben sich aus den Ansprü-
chen 1 bis 24.

35 Überraschenderweise werden alle Nachteile der bisherigen
Verfahren zur Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung
durch die erfindungsgemäße Kombination einer Blitzlicht-
Strahlungsquelle, deren erfindungswesentliche Strahlung im

- 3 -

- UV-B, UV-A und visuellen Bereich liegt und praktisch frei von Strahlung im UV-C Bereich ist, mit einer strahlungshärtbaren Abmischung, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthält, die in Kombination den Bereich von UV-B bis in den sichtbaren Bereich, vorzugsweise bis etwa 500 nm überdecken, vermieden.
- Nach der bevorzugten Ausführung des Verfahrens nach der Erfindung wird die Härtung mittels einer Mehrzahl von aufeinander folgenden Blitzentladungen bewirkt.
- Um entsprechend kurze Trocknungs- bzw. Härtungszeiten zu erzielen, werden nach der beanspruchten Erfindung Blitzstrahlungsquellen benutzt, die an der zu trocknenden bzw. härtenden Oberfläche eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux bewirken und vorteilhafterweise 80 Megalux nicht übersteigen.
- Nach einer vorzugsweisen Ausführung des Verfahrens wird die Spektralverteilung der Blitzstrahlung und der Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren mittels der Auswahl der Photoinitiatoren und Steuerung der Blitzentladungs-Stromdichte und -Dauer aufeinander abgestimmt.
- Überraschenderweise kann das erfindungsgemäße Verfahren ohne Nachteil unter normalen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Ohne an diese Ausführungen gebunden zu sein, wird angenommen, daß die hohe wirksame Blitzlichtenergie und kurze Einwirkungszeit zu einer derart schnell verlaufenden Trocknung bzw. Härtung führt, daß es zu keiner schädlichen Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft kommt. Weiterhin führt das Verfahren nach der Erfindung zu keiner oder zu vernachlässigbarer Vergilbung der zu härtenden Schicht bzw. der diese tragenden Kunststoffunterlage.
- In einer Weiterbildung der Erfindung wird eine Mehrzahl von Blitzentladungsröhren als Strahlungsquelle benutzt. Überraschenderweise kann durch die Auswahl von Menge und Art der Photoinitiatoren bewirkt werden, daß die Härtung entweder, von der Oberfläche beginnend, mit weiteren Blitzentladungen fortschreitend zur Gesamthärtung führt oder in umgekehrter Richtung verläuft.

- 4 -

BEISPIEL 1

Zusammensetzung einer erfindungsgemäß von unten nach oben härtenden Abmischung, beispielsweise für Flüssigspachtel bzw. Dickschichten:

5	37.7 %	Polyetheracrylat
	40.0 %	Aliphatisches Urethanacrylat
	10.0 %	Tripropylenglykoldiacrylat
	10.0 %	Ethoxyliertes Triomethylolpropantri- acrylat
10	0.4 %	Alkylbenzophenon
	1.0 %	p-Phenylbenzophenon
	0.5 %	Phenylhydroxyalkanon
	0.4 %	Netzmittel

15

BEISPIEL 2

Zusammensetzung einer erfindungsgemäß von oben nach unten härtenden Abmischung, beispielsweise für das Lackieren von Bleistiftkuppen:

20	57.4 %	Polyesteracrylat
	8.0 %	Ethoxyliertes Triomethylolpropantri- acrylat
	32.8 %	Polyetheracrylat
	0.8 %	Alkylphosphinoxid
25	0.5 %	Benzophenon

BEISPIEL 3

Zusammensetzung einer für das Verfahren nach der Erfindung geeigneten Abmischung zur Härtung von pigmentierten Systemen:

30	12.0 %	Polyesteracrylat
	16.0 %	Ethoxyliertes Triomethylolpropantri- acrylat
	19.7 %	Tripropylenglykoldiacrylat
	30.0 %	Polyetheracrylat
35	0.5 %	aromatische Ketone
	0.8 %	Alkylphosphinoxid
	0.5 %	p-Phenylbenzophenon
	0.5 %	Phenylhydroxyalkanon
	20.0 %	Pigmente und Füllstoffe

- 5 -

BEISPIEL 4

Zusammensetzung einer für das Verfahren nach der Erfindung geeigneten, wasserverdünnbaren Abmischung:

5	25.0 %	Polyesteracrylat
	68.8 %	Wasser
	1.5 %	Verdickungsmittel
	0.2 %	Netzmittel
	1.0 %	Phenylhydroxyalkanon
10	0.5 %	Kombination von Alkylketonen
	3.0 %	Mattierungsmittel

BEISPIEL 5

Vorteilhafte Photoinitiatoren, Harze und Reaktiv-Verdüner für erfindungsgemäße Abmischungen:

15	a)	Aromatische Ketone	0.3 - 0.5 %
		Alkylphosphinoxid	0.4 - 0.8 %
		p-Phenylbenzophenon	0.4 - 0.6 %
		Phenylhydroxyalkanon	0.8 - 1.2 %
20	b)	Polyesteracrylat	10 - 15 %
		Urethalacrylat	10 - 15 %
		Polyetheracrylat	35 - 45 %
		Oligoetheracrylat	35 - 40 %

25 Soll beispielsweise Hirnholz in der bislang üblichen Weise mit einer UV-härtbaren Lackschicht versehen werden, so erfordert dessen starke Kapillarwirkung, eine Isolierung zwischen Hirnholzoberfläche und Lackauftrag vorzusehen. Durch die Kombination der Photoinitiatoren, wie beispielsweise im

30 Beispiel 1, wird eine Polymerisation mit der ersten Blitzbestrahlung von unten her angeregt, so daß eine Aushärtung selbst in den Kapillaren erzielt wird. Nachfolgende Blitze bewirken die Aushärtung der gesamten Schicht.

Bei pigmentierten Abmischungen ist es gleichfalls erforderlich, den Härtevorgang von unten nach oben zu steuern, da anders ein Durchdringen der Blitzstrahlung durch eine

35

- 6 -

oberflächlich gehärtete, pigmentierte Schicht nicht gewährleistet bzw. ausgeschlossen ist.

- Dickschichten gleichmäßig zu mattieren war bisher nur durch Zusatz eines großen Anteils an Mattierungsmittel zu erzielen. Ein solcher Zusatz führt jedoch zur unerwünschten Erhöhung der Viskosität und unter Umständen zur Versprödung der Lackschicht. Die Steuerung des Härtevorgangs von unten nach oben gestattet es, mit wesentlich geringeren Mengen an Mattierungsmittel auszukommen.
- Die Kombination der Photoinitiatoren zur Härtung von oben nach unten, beispielsweise nach Beispiel 2, eignet sich für extrem dicke, zu trocknende und zu härtende Schichten. Die Oberfläche wird bereits durch die erste Blitzstrahlung gehärtet. Die darunter liegenden Bereiche der Schicht werden durch nachfolgende Blitze progressiv ausgehärtet. Die Anzahl der erforderlichen Blitzbestrahlungen ist eine Funktion der Schichtdicke. Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Härtung von transparenten Flüssigspachteln bzw. die Hochglanzbeschichtung von Holzwerkstoffen.
- Das Verfahren nach der Erfindung eignet sich insbesondere auch zum Aufbringen von Lack- bzw. Schutzschichten auf optischen Oberflächen, einschließlich solchen von Brillengläsern, Linsen, Spiegeln und Visieren aus Kunststoffen.

25

BEISPIEL 6

Die folgende Abmischung eignet sich zum Aufbringen von wasserabstoßenden kratzfesten, Säure-, Laugen- und Wasserdampf-beständigen Schutzschichten für optische Artikel aus Kunststoffen:

30	30 - 40	Teile	Multifunktionelles Melaminacrylat
	70 - 60	Teile	trifunktioneller Reaktivverdünner
	0.5-1.5	Teile	p-phenylbenzophenon
35	1.5- 3	Teile	Methylmethylthiophenylmorpholinopropanon
	0.1-0.5	Teile	Polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxan Copolymere

- 7 -

Bei erfindungsgemäßer Auswahl der Photoinitiatoren und Härten mittels Blitzlicht-Strahlungsquelle genügt eine Strahlungseinwirkung von Millisekunden Dauer, so daß ein Vergilben vermieden wird. Die gehärtete Schutzschicht zeigt auch bei nachträglicher UV-Einwirkung durch z.B. Sonnenlicht hohe Resistenz gegen Vergilben.

Da bei der Aushärtung mit Blitzlicht-Strahlung praktisch keine Erwärmung erfolgt, wird die Gefahr einer Verformung des bestrahlten Gegenstandes vollständig vermieden.

Die relativ hohe Strahlungsenergie gestattet das Anbringen der Strahlungsquelle in einer Entfernung von der auszuhärtenden Oberfläche, die genügt, um auch bei Formteilen eine ausreichend gleichmäßige Bestrahlung sicherzustellen.

15

BEISPIEL 7

Die Abmischung nach diesem Beispiel eignet sich zum Aufbringen von kratzfesten Anti-Beschlag-Schichten. Im Gegensatz zum Stand der Technik können diese Schichten erfindungsgemäß mittels Blitzstrahlung anstelle der üblichen thermischen Härtung ausgehärtet werden. Damit gelingt es, derartige Beschichtungen praktisch ohne thermische Belastung des zu beschichtenden Materials und in wirtschaftlicher Weise herzustellen.

25	6 - 10 Teile	Multifunktionelles Melaminacrylat
	5 - 8 Teile	Polyetheracrylatoligomer
	9 - 12 Teile	Epoxyacrylat
	6 - 10 Teile	ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat
30	9 - 12 Teile	Isodecylacrylat
	40 - 60 Teile	Lösungsmittelgemisch aus Alkoholen, Glykolether und Azetaten
	0.6-1.2 Teile	p-phenylbenzophenon
35	0.1-0.3 Teile	Polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxan Copolymere
	4 - 6 Teile	Polysiloxanpolyethercopolymer

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen außerordentlich hohen Wirkungsgrad der Strahlungstrocknung bzw. -Strahlungshärtung aus. Damit ist es möglich, mit relativ kompakten Blitzlichteinrichtungen auszukommen. Bevorzugt werden Elektronen-Blitzgeräte mit einer Leistung von 1 bis 10 kJoule pro Blitzröhre benutzt. Derartige Einrichtungen sind nicht nur in der Regel wirtschaftlicher im Bezug auf den Energieverbrauch, sondern gestatten es, sie in leicht transportabler Form auszubilden. Damit wird es auch möglich, die Blitztrocknung bzw. Blitzhärtung am Einsatzort von Lackierarbeiten, beispielsweise zur schnellen Härtung von Türen, Einrichtungs- und anderen lackierten Gegenständen an Ort und Stelle, in Bauwerken, Werkstätten und Privathäusern auszuführen.

Das Verfahren eignet sich grundsätzlich zur Strahlungstrocknung und Strahlungshärtung eines weiten Spektrums von erfindungsgemäßen Abmischungen wie Lacken, Klebschichten, Farben, Maskenschichten und dergleichen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Abmischungen aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten mittels einer Blitzlicht-Strahlungsquelle, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbaren Abmischungen eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten; daß diese, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken; und daß die Strahlungsquelle eine Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Strahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren bzw. der diese enthaltenden Abmischung angepaßt ist und deren Emission vernachlässigbar gering im UV-C Bereich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bzw. Härtung mittels einer Mehrzahl von aufeinander folgenden Blitzentladungen bewirkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abmischung benutzt wird, die mindestens drei Photoinitiatoren enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren, in Kombination, einen Absorptionsbereich überdecken, der von UV-B bis etwa 500 nm reicht.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke an der Oberfläche der zu trocknenden bzw. zu härtenden Abmischung mindestens 10 Megalux pro Blitzentladung beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung beträgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektralverteilung der Blitzlichtstrahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren mittels Steuerung der Blitzentladungs-Stromdichte und Dauer
5 angepaßt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mittels einer transportablen Elektronenblitz-Einrichtung an einem beliebigen Einsatzort durchgeführt wird.
10
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektronenblitz-Einrichtung eine Mehrzahl von Blitzentladungsröhren enthält.
15
10. Strahlungshärtbare Abmischung aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthält, die, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in
20 den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken.
11. Abmischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren bzw. die diese enthaltende
25 Abmischung einen Absorptionsbereich überdecken, der bis etwa 500 nm reicht.
12. Abmischung nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese mindestens drei Photoinitiatoren
30 enthält.
13. Abmischung nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Wahl der Photoinitiatoren und der Konzentration derselben in der Abmischung die Härtung
35 bei aufeinanderfolgender Blitzlicht-Beleuchtung von der Oberfläche nach unten bzw. umgekehrt erfolgt.

14. Abmischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß diese

a) für die Härtung von unten nach oben

	Aromatische Ketone	0.5 %
5	Alkylphosphinoxid	0.8 %
	p-Phenylbenzophenon	0.5 %
	Phenylhydroxyalkanon	0.5 %

b) für die Härtung von oben nach unten

	Alkylphosphinoxid	0.4 %
10	p-Phenylbenzophenon	1.0 %
	Phenylhydroxyalkanon	0.5 %

enthält.

15. Strahlungshärtbare Abmischung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung entsprechend den Beispielen 1 bis 7.

20 16. Einrichtung zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Abmischungen aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Emissions-Spektrum dem Absorptions-Spektrum der
25 Abmischung bzw. der in der Abmischung enthaltenen Photoinitiatoren angepaßt und deren Emission im UV-C Bereich vernachlässigbar gering ist.

30 17. Einrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Emission im Bereich von UV-B bis etwa 500 nm durch Steuerung der Entladestrom-Amplitude und Blitzdauer optimiert ist.

35 18. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß diese an der Oberfläche der Abmischung eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux pro Blitzentladung bewirkt.

- 12 -

19. Einrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung beträgt.
- 5 20. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Leistung pro Blitzentladung und Blitzröhre 1 bis 10 kJoule beträgt.
- 10 21. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Mehrzahl von Blitzröhren enthält.
- 15 22. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine in sich geschlossene, transportable Einheit bildet, die zum Einsatz zum Trocknen bzw. Härten von Lack-, Farb- und Klebstoffschichten an beliebigen, geeigneten Orten wie im Inneren von Wohnräumen dient.
- 20 23. Optischer Gegenstand aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieser mit einer kratzfesten, wasserabstoßenden, Säure- und Laugen-beständigen Schutzschicht versehen ist, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 aufgebracht ist.
- 25 24. Optischer Gegenstand nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung des Verfahrens eine dem Beispiel 6 entsprechende Abmischung benutzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 93/01082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 B05D3/06 G03F7/031

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 B05D G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,15 71 175 (THE SHERWIN-WILLIAMS CO.) 25 March 1971 see page 29, line 5 - line 26 see page 23, line 6 - line 17 ---	1,2,7,9, 10, 15-17, 20,21
X	EP,A,0 341 534 (MERCK PATENT G.M.B.H.) 15 November 1989 see page 5, line 25 ---	1,3,10, 12
X	US,A,4 287 228 (AMERICAN CAN CO.) 1 September 1981 see examples 2-6 ---	1,7,10, 15
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 1994

Date of mailing of the international search report

03.03.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 93/01082

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,31 26 433 (MERCK PATENT GMBH) 13 January 1983 see page 23, line 18 - line 25; claims; examples ----	1,7,10, 11,15
X	RESEARCH DISCLOSURE no. 328 , August 1991 , HAVANT GB page 618 XP217933 CIBA-GEIGY A.G. 'Photoinitiator Combinations for uv-curable Screen Printing Inks' ----	1,10,13, 15
A	GB,A,2 234 976 (ULTRASET INC.) 20 February 1991 see the whole document -----	8,22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 93/01082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1571175	25-03-71	FR-A- 1461383 GB-A- 1107534 US-A- 3511687 US-A- 3669716	12-05-70 13-06-72
EP-A-0341534	15-11-89	DE-A- 3815622 AU-B- 616008 AU-A- 3408389 JP-A- 2022304 US-A- 4965294	16-11-89 17-10-91 09-11-89 25-01-90 23-10-90
US-A-4287228	01-09-81	GB-A, B 2070019	03-09-81
DE-A-3126433	13-01-83	NONE	
GB-A-2234976	20-02-91	CA-A- 2020442 CN-A- 1049605 DE-A- 4025205 JP-A- 3085105 US-A- 5118495 US-A- 5249367	16-02-91 06-03-91 21-02-91 10-04-91 02-06-92 05-10-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/01082

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 B05D3/06 G03F7/031

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 B05D G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,15 71 175 (THE SHERWIN-WILLIAMS CO.) 25. März 1971 siehe Seite 29, Zeile 5 - Zeile 26 siehe Seite 23, Zeile 6 - Zeile 17 ---	1,2,7,9, 10, 15-17, 20,21
X	EP,A,0 341 534 (MERCK PATENT G.M.B.H.) 15. November 1989 siehe Seite 5, Zeile 25 ---	1,3,10, 12
X	US,A,4 287 228 (AMERICAN CAN CO.) 1. September 1981 siehe Beispiele 2-6 ---	1,7,10, 15
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.03.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,31 26 433 (MERCK PATENT GMBH) 13. Januar 1983 siehe Seite 23, Zeile 18 - Zeile 25; Ansprüche; Beispiele ----	1,7,10, 11,15
X	RESEARCH DISCLOSURE Nr. 328 , August 1991 , HAVANT GB Seite 618 XP217933 CIBA-GEIGY A.G. 'Photoinitiator Combinations for uv-curable Screen Printing Inks' ----	1,10,13, 15
A	GB,A,2 234 976 (ULTRASET INC.) 20. Februar 1991 siehe das ganze Dokument -----	8,22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/01082

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1571175	25-03-71	FR-A- 1461383 GB-A- 1107534 US-A- 3511687 US-A- 3669716	12-05-70 13-06-72
EP-A-0341534	15-11-89	DE-A- 3815622 AU-B- 616008 AU-A- 3408389 JP-A- 2022304 US-A- 4965294	16-11-89 17-10-91 09-11-89 25-01-90 23-10-90
US-A-4287228	01-09-81	GB-A, B 2070019	03-09-81
DE-A-3126433	13-01-83	KEINE	
GB-A-2234976	20-02-91	CA-A- 2020442 CN-A- 1049605 DE-A- 4025205 JP-A- 3085105 US-A- 5118495 US-A- 5249367	16-02-91 06-03-91 21-02-91 10-04-91 02-06-92 05-10-93